

Original document

# ULTRAVIOLET LIGHT-CURABLE ADHESIVE COMPOSITION, CURED PRODUCT, ARTICLE AND ADHESION

Patent number: JP9031416  
Publication date: 1997-02-04  
Inventor: TOKUDA KIYOHISA; ISHII KAZUHIKO  
Applicant: NIPPON KAYAKU KK  
Classification:  
- international: C08F2/48; C09J4/02; C09J5/00; C08F2/46; C09J4/02; C09J5/00; (IPC1-7): C09J4/02; C08F2/48; C09J4/02; C09J5/00  
- european:  
Application number: JP19960129371 19960426  
Priority number(s): JP19960129371 19960426; JP19950127407 19950428; JP19950141429 19950517

View INPADOC patent family

Report a data error here

## Abstract of JP9031416

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain an adhesive composition consisting essentially of a specific photopolymerization initiator and an UV light-curable compound, and enabling the mutual adhesion of opaque substrates having a whole light transmittance of 0.01-20% in a wavelength range of 280-380nm. **SOLUTION:** This light-curable adhesion composition consists essentially of (A) a photopolymerization initiator having a molar absorption coefficient of  $\geq 200$  at a wavelength of  $\geq 360$ nm and (B) an UV light curable compound. The component A is preferably a compound having a molar absorption coefficient of 1,000 at a wavelength range of 360-450nm, such as 2,4- diethylthioxanthone. The content of the component A in the composition is preferably 0.5-10wt.%. The component B preferably comprises 50-95w/w% of a (meth)acryloyl group-containing monomer and 5-40w/w% of an oligomer containing two or more (meth)acryloyl groups. The monomer is preferably phenyloxyethyl(meth)acrylate, etc. The oligomer is preferably epoxy(meth) acrylate, etc.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-31416

(43) 公開日 平成9年(1997)2月4日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 4/02	J B K		C 0 9 J 4/02	J B K
	J B T			J B T
C 0 8 F 2/48	M D H		C 0 8 F 2/48	M D H
C 0 9 J 5/00	J G V		C 0 9 J 5/00	J G V

審査請求 未請求 請求項の数14 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平8-129371

(22) 出願日 平成8年(1996)4月26日

(31) 優先権主張番号 特願平7-127407

(32) 優先日 平7(1995)4月28日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平7-141429

(32) 優先日 平7(1995)5月17日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004086

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

(72) 発明者 徳田 清久

埼玉県浦和市井沼方263

(72) 発明者 石井 一彦

埼玉県川越市伊勢原町4-10-5

(54) 【発明の名称】 紫外線硬化型接着剤組成物、硬化物、物品及び接着方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明は紫外線硬化型接着剤、特に波長が280～380nmの波長のエネルギー線における全線透過率が0.01%～20%である基材どうしを接着することができる、紫外線によって硬化する接着剤の開発。

【解決手段】 360～450nmの波長におけるモル吸光係数が400以上である光重合開始剤と紫外線硬化性化合物を必須成分とする紫外線硬化型接着剤組成物。

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】360nm以上の波長におけるモル吸光係数が200以上である少なくとも一種の光重合開始剤と紫外線硬化性化合物を必須成分として含有する紫外線硬化型接着剤組成物。

【請求項2】360nm以上の波長が360～400nmである請求項1記載の紫外線硬化型接着剤組成物。

【請求項3】360～450nmの波長におけるモル吸光係数が400以上である光重合開始剤と紫外線硬化性化合物を必須成分として含有する紫外線硬化型接着剤組成物。

【請求項4】光重合開始剤が360～450nmの波長において1000以上のモル吸光係数を有する化合物である請求項3記載の紫外線硬化型接着剤組成物。

【請求項5】360～450nmの波長において1000以上のモル吸光係数を有する化合物がミヒラーズケトン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)ブタノン-1、2-クロロチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン又はビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルホスフィンオキサイドである請求項4記載の紫外線硬化型接着剤組成物。

【請求項6】紫外線硬化型接着剤組成物中の光重合開始剤の含有量が0.01～20重量%である請求項3ないし5のいずれか一項記載の紫外線硬化型接着剤組成物。

【請求項7】紫外線硬化性化合物が分子中に1個以上の(メタ)アクリロイル基を有するモノマー20～100w/w%と分子中に2個以上の(メタ)アクリロイル基を有するオリゴマー0～80w/w%からなる樹脂である請求項3ないし6のいずれか一項記載の紫外線硬化型接着剤組成物。

【請求項8】分子中に1個以上の(メタ)アクリロイル基を有するモノマーがフェニルオキシエチル(メタ)アクリレート、トリシクロデカン(メタ)アクリレート、イソボロニル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、モルホリンアクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールヒドロキシビバリン酸ジ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ネオペンチルグリコールヒドロキシビバリン酸ジ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリス[(メタ)アクリロキシエチル]イソシアヌレート又はカプロラクトン変性トリス[(メタ)アクリロキシエチル]イソシアヌレートであり、分子中に2個以上の(メタ)アクリロイル基を有するオリゴマーが

エポキシ(メタ)アクリレートまたはウレタン(メタ)アクリレートである請求項7記載の紫外線硬化型接着剤組成物。

【請求項9】請求項1ないし8のいずれか一項記載の紫外線硬化型接着剤組成物の硬化物。

【請求項10】請求項1ないし8のいずれか一項記載の紫外線硬化型接着剤組成物の硬化物を接着層として有する物品。

【請求項11】物品が情報記録媒体である請求項10の物品。

【請求項12】情報記録媒体がDVDである請求項11の物品。

【請求項13】請求項1ないし8のいずれか一項記載の紫外線硬化型接着剤組成物を、280nm～380nmの波長におけるエネルギー線の全線透過率が0.01%～20%である基材に塗布した後、他の基材をこの塗布面に密着させ、次いで紫外線を照射することを特徴とする基材の接着方法。

【請求項14】他の基材の、280～380nmの波長におけるエネルギー線の全線透過率が0.01%～20%である請求項13の基材の接着方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【産業上の利用分野】本発明は紫外線硬化型接着剤に関し、特に波長が280nm以上、380nm以下のエネルギー線における全線透過率が0.01%～20%である基材どうしを接着することができ、紫外線によって硬化する接着剤に関する。

**【0002】**

【従来の技術】従来、不透明な基材どうしの接着方法は、光線が十分に透過しないため通常の光硬化型接着剤の使用が困難であり、一般に熱による接着方法が、採用されている。熱による接着法には、エポキシ系、メラミン系、アルキッド系、ウレタン系及びアクリル系の樹脂と熱硬化剤によるものが多く、ホットメルト系樹脂等も知られている。

【0003】しかしながら、熱による接着方法では、基材が熱により反る、あるいは変形するなどの問題があったため適用できる基材の種類に制限があった。また、ホットメルト系では、熱安定性や耐候性が悪く高温の環境下で使用することは困難であった。さらに、熱による接着方法では数十分の硬化時間が必要なため生産性が劣るという問題もあった。そのため不透明な基材における接着剤には、生産性において満足するものがいまだ提供されていない状況にある。

**【0004】**

【発明が解決しようとする課題】上記従来例の熱による接着法では、基材の反り、変形を生じ、生産性に問題があり、その解決が望まれている。特に、今後更に高記録密度化が要求される光ディスクの接着についてはディス

クの反り、及び変形に対してより特性的に優れた接着剤を使用しなければならないという課題が残っている。

#### 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の課題を解決すべく鋭意検討した結果、不透明な基材は光硬化性樹脂では接着できないとされていたが、わずかな光線の透過があれば不透明な基材でも光硬化性樹脂で接着可能であるとの知見を得、本発明に至った。すなわち、本発明は、(1) 360nm以上の波長におけるモル吸光係数が200以上である少なくとも一種類の光重合開始剤と紫外線硬化性化合物を必須成分として含有する紫外線硬化型接着剤組成物、(2) 360nm以上の波長が360～400nmである(1)の紫外線硬化型接着剤組成物、(3) 360～450nmの波長におけるモル吸光係数が400以上である光重合開始剤と紫外線硬化性化合物を必須成分として含有する紫外線硬化型接着剤組成物、(4) 光重合開始剤が360～450nmの波長において1000以上のモル吸光係数を有する化合物である(3)の紫外線硬化型接着剤組成物、(5) 360～450nmの波長において1000以上のモル吸光係数を有する化合物がミヒラーズケトン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン-1、2-クロロチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルホスフィンオキサイドである(4)の紫外線硬化型接着剤組成物、(6) 紫外線硬化型接着剤組成物中の光重合開始剤の含有量が0.01～20重量%である(3)ないし(5)の紫外線硬化型接着剤組成物、

【0006】(7) 紫外線硬化性化合物が分子中に1個以上の(メタ)アクリロイル基を有するモノマー20～100w/w%と分子中に2個以上の(メタ)アクリロイル基を有するオリゴマー0～80w/w%からなる樹脂である(3)ないし(6)の紫外線硬化型接着剤組成物、(8) 分子中に1個以上の(メタ)アクリロイル基を有するモノマーがフェニルオキシエチル(メタ)アクリレート、トリシクロデカン(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフル(メタ)アクリレート、モルホリンアクリレート、フェニルグリシジル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールヒドロキシビバリン酸ジ(メタ)アクリレート又はカプロラクトン変性ネオペンチルグリコールヒドロキシビバリン酸ジ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリ

スリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリス[(メタ)アクリロキシエチル]イソシアヌレート又はカプロラクトン変性トリス[(メタ)アクリロキシエチル]イソシアヌレートであり、分子中に2個以上の(メタ)アクリロイル基を有するオリゴマーがエポキシ(メタ)アクリレートまたはウレタン(メタ)アクリレートである(7)の紫外線硬化型接着剤組成物、

【0007】(9) (1) ないし(8)の紫外線硬化型接着剤組成物の硬化物、(10) (1) ないし(8)の紫外線硬化型接着剤組成物の硬化物を接着層として有する物品、(11) 物品が情報記録媒体である(10)の物品、(12) 情報記録媒体がDVDである(11)の物品、(13) (1) ないし(8)の紫外線硬化型接着剤組成物を、280nm～380nmの波長におけるエネルギー線の全線透過率が0.01%～20%である基材に塗布した後、他の基材をこの塗布面に密着させ、次いで紫外線を照射することを特徴とする基材の接着方法、(14) 他の基材の、280～380nmの波長におけるエネルギー線の全線透過率が0.01%～20%である(13)の基材の接着方法、に関する。

【0008】本発明の紫外線硬化型接着剤組成物は、360nm以上の波長におけるモル吸光係数が200以上である光重合開始剤、好ましくは360～450nmの波長におけるモル吸光係数が400以上である光重合開始剤を少なくとも1種類以上含有する。ここで360～450nmの波長におけるモル吸光係数が400以上とは、この波長領域のうちにモル吸光係数が400以上の部分があればよく、全範囲にわたって400以上である必要はない。この光重合開始剤の本発明での含有量は、通常、紫外線硬化型接着剤組成物中に0.01～20重量%、好ましくは0.1～20重量%、より好ましくは0.5～20重量%、さらに好ましくは0.5～10重量%程度である。これらの光重合開始剤は、1種でも、2種以上でも、任意の割合で混合使用して使用することができる。上記の条件を有する限りでは他の重合開始剤が併用されていても構わない。

【0009】本発明で使用する好ましい光重合開始剤は、360～450nmの波長におけるモル吸光係数が400以上であるものであるが、その中でもより好ましい開始剤として、360～450nmの波長におけるモル吸光係数が500以上の化合物、例えばミヒラーズケトン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)ブタノン-1、2-クロロチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルホスフィンオキサイドを挙げることができる。更に好ましい開始剤として、360～450nmの波長におけるモル吸光係

数が1000以上の化合物、例えばミヒラーズケトン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-ホルホリノフェニル)ブタノン-1、2-クロロチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルホスフィンオキサイドを挙げることができる。

【0010】本発明ではアミン類等の光重合開始助剤を併用することもできる。アミン類等の光重合開始助剤としては例えば、2-ジメチルアミノエチルベンゾエート、ジメチルアミノアセトフェノン、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル、p-ジメチルアミノ安息香酸イソamil等を挙げられる。光重合開始助剤の使用量は、通常、組成物中に好ましくは0~15重量%、さらに好ましくは0~10重量%程度である。

【0011】本発明の紫外線硬化型接着剤には、上記の光重合開始剤の他に紫外線硬化性化合物を使用する。紫外線硬化性化合物としては、例えば分子中に1個以上の(メタ)アクリロイル基を有するモノマーがあげられる。また、より高い接着強度や耐久性(劣化防止)が要求される場合にはオリゴマーを使用することができる。モノマーとオリゴマーとの使用割合は、モノマーが好ましくは20~100w/w%、より好ましくは20~95w/w%、さらに好ましくは50~95w/w%であり、オリゴマーが好ましくは0~80w/w%、より好ましくは5~80w/w%、さらに好ましくは5~50w/w%である。また、さらに必要に応じ高分子ポリマー、添加剤等も使用することができる。

【0012】分子中に1個以上の(メタ)アクリロイル基を有するモノマーとしては、分子中に1個の(メタ)アクリロイル基を有する単官能アクリル系モノマーや分子中に2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する多官能アクリル系モノマーをあげることができる。単官能アクリル系モノマーとしては、例えば脂肪族環、芳香族環、複素環などの環構造を有するアクリル系モノマー、水酸基を有する脂肪族系アクリレート等をあげることができる。

【0013】脂肪族環、芳香族環、複素環などの環構造を有するアクリル系モノマーとしては、例えばトリシクロデカン(メタ)アクリレート、ジシクロペンテン(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、アダマンチル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、モルホリンアクリレート、フェニルグリシジル(メタ)アクリレート等が挙げられる。また、これらのアルキレンオキサイド変性物も使用することもできる。特に、アルキレンオキサイドの炭素数が2~3の変性物が好ましく、例えば、ジシクロペンテンオキシエチル(メタ)

アクリレート、フェニルオキシエチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0014】また、水酸基を有する脂肪族系アクリレートとしては、例えば炭素数が2~9の脂肪族基に水酸基の結合したアクリレートが好ましく、さらに好ましくは炭素数が2~4の脂肪族基に水酸基の結合したアクリレート化合物である。この脂肪族系アクリレートにはフェノキシ基のような置換基が結合していてもよい。水酸基を有する脂肪族系アクリレートとしては、例えば2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0015】これらの単官能アクリル系モノマーのうち、粘度、耐湿熱性、接着性を保持するために特に好ましいものとしては、例えばフェニルオキシエチル(メタ)アクリレート、トリシクロデカン(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、モルホリンアクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0016】多官能アクリル系モノマーとしては、2官能アクリル系モノマーと3官能以上のアクリル系モノマーに分類される。2官能アクリル系モノマーとしては、例えば炭素数が4~9の脂肪族ジオールのアクリレート化合物、アルキレンオキサイド型アクリル系モノマー、環構造を有するアクリル系モノマーがあげられる。

【0017】炭素数が4~9の脂肪族ジオールのアクリレート化合物としては、例えばネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート等があげられる。この脂肪族ジオールのアクリレート化合物は脂肪族エステルやアルキレンオキサイドによって変性されていてもよい。脂肪族エステル変性アクリレート化合物としては、例えばネオペンチルグリコールヒドロキシビバリン酸ジ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ネオペンチルグリコールヒドロキシビバリン酸ジ(メタ)アクリレート等があげられる。又、アルキレンオキサイド変性アクリレート化合物としては、例えばジエチレンオキサイド変性ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレンオキサイド変性ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレンオキサイド変性1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレンオキサイド変性1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート等があげられる。

【0018】アルキレンオキサイド型アクリル系モノマーとしては、例えばネオペンチルグリコール変性トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレン

グリコールジ(メタ)アクリレート等があげられる。環構造を有するアクリル系モノマーとしては、例えばトリシクロデカンジメチロールジ(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニルジ(メタ)アクリレート等があげられる。

【0019】3官能以上のアクリル系モノマーとしては、例えばトリメチロールアロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、炭素数2～5の脂肪族変性ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、炭素数2～5の脂肪族変性ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、トリス〔(メタ)アクリロキシエチル〕イソシアヌレート、カプロラクトン変性トリス〔(メタ)アクリロキシエチル〕イソシアヌレート、ジトリメチロールアロパントラ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0020】これらの多官能アクリル系モノマーのうち、粘度、耐温熱性、接着性を保持するために特に好ましいものとしては、2官能アクリル系モノマーでは、例えばネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート等の炭素数が4～9の脂肪族ジオールのアクリレート化合物、ネオペンチルグリコールヒドロキシビバリン酸ジ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ネオペンチルグリコールヒドロキシビバリン酸ジ(メタ)アクリレート等の脂肪族エステル変性脂肪族ジオールアクリレートがあげられ、3官能以上のアクリル系モノマーでは、例えばジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリス〔(メタ)アクリロキシエチル〕イソシアヌレート、カプロラクトン変性トリス〔(メタ)アクリロキシエチル〕イソシアヌレートが挙げられる。

【0021】これら、モノマーの使用量としては、通常、組成物中に好ましくは5～90重量%程度である。尚、これらのモノマーは1種、2種以上でも任意の割合で混合使用してもかまわないが、粘度の関係から、単官能アクリル系モノマーもしくは2官能アクリル系モノマーの使用が好ましく、3官能以上のアクリル系モノマーは必要に応じて使用される。

【0022】本発明の接着剤組成物には、上記の如く、より高い接着強度や耐久性(劣化防止)が要求される場合にはオリゴマーを併用することができる。本発明で使用するオリゴマーとしては、モノマーに溶解するものが好ましく、また分子中に2個以上の(メタ)アクリロイル基を有するものが好ましい。このようなオリゴマーとしては、例えばエポキシ(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレート、ウレタンアクリレートが挙げられる。

【0023】エポキシ(メタ)アクリレートは、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸との反応によって得られる。エポキシ樹脂としては、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂やビスフェノールF型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂やノボラック型エポキシ樹脂があげられる。ビスフェノールA型エポキシ樹脂としては、例えば油化シェルエポキシ社製エピコート828(商品名、以下同じ)、エピコート1001、エピコート1004等があげられ、ビスフェノールF型エポキシ樹脂としては、例えば油化シェルエポキシ社製エピコート4001P、エピコート4002P、エピコート4003P等があげられる。また、ノボラック型エポキシ樹脂としては、例えば油化シェルエポキシ社製エピコート152、エピコート154等があげられる。

【0024】ポリエステル(メタ)アクリレートはポリエステルポリオールと(メタ)アクリル酸との反応によって得られる。ポリエステルポリオールは、多価アルコールと多塩基酸との反応によって得られる。多価アルコールとしては、例えばネオペンチルグリコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,6-ヘキサンジオール、トリメチロールアロパン、ペンタエリスリトール、トリシクロデカンジメチロール、ビス〔ヒドロキシメチル〕-シクロヘキサン等があげられる。多塩基酸としては、例えばコハク酸、フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テレフタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、テトラヒドロ無水フタル酸等があげられる。

【0025】ウレタン(メタ)アクリレートはポリオールと有機ポリイソシアネートとヒドロキシ(メタ)アクリレート化合物との三者の反応によって得られるものや、ポリオールを使用せずに有機ポリイソシアネートとヒドロキシ(メタ)アクリレート化合物との二者の反応によって得られるものがあげられる。ポリオールとしてはポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテルポリオール、前記多価アルコールと前記多塩基酸との反応によって得られるポリエステルポリオール、前記多価アルコールと前記多塩基酸とε-カプロラクトンとの反応によって得られるカプロラクトンポリオール、及びポリカーボネートポリオール(例えば、1,6-ヘキサンジオールとジフェニルカーボネートとの反応によって得られるポリカーボネートポリオール等)等が挙げられる。有機ポリイソシアネートとしては、例えば、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ジシクロペンタニルジイソシアネート等が挙げられる。三者の反応によって得られるものや、二者の反応によって得られるものをそれぞれ単独で使用してもよく、又両者を併用してもよい。

【0026】これらのオリゴマーのうち、粘度、耐湿熱性、接着性を保持するために特に好ましいものとしては、例えばエポキシ(メタ)アクリレートとウレタン(メタ)アクリレートがあげられる。

【0027】これらのオリゴマーは1種で使用するも、2種以上でも任意の割合で混合使用してもかまわず、その使用量としては、通常、組成物中に好ましくは0~70重量%程度である。

【0028】本発明の接着剤組成物には、必要に応じ、高分子ポリマーとして例えばポリエステル系、ポリカーボネート系、ポリアクリル系、ポリウレタン系、ポリビニル系樹脂等を使用することもでき、さらに必要に応じ、シランカップリング剤、重合禁止剤、レベリング剤、表面潤滑剤、消泡剤、光安定剤、酸化防止剤、帯電防止剤、充填剤等の添加剤も併用することができる。

【0029】シランカップリング剤としては、アルキル系、アミン系、(メタ)アクリレート系、イソシアネート系、エポキシ系、チオール系等が挙げられる。このシランカップリング剤の使用量は組成物中に0~10重量%程度である。重合禁止剤としてはメトキノン、メチルハイドロキノン等が挙げられる。この重合禁止剤の使用量は組成物中に0~1重量%程度である。レベリング剤、表面潤滑剤、消泡剤としては有機ポリマー系、シリコン系、フッ素系等が挙げられる。酸化防止剤としては、ヒンダードアミン系、ヒンダードフェノール系、高分子フェノール系等が挙げられる。これらのレベリング剤、表面潤滑剤、消泡剤、酸化防止剤の使用量はそれぞれ組成物中に0~5重量%程度である。帯電防止剤としては、四級アンモニウム系、ポリエーテル系、導電性粉末等が挙げられる。この帯電防止剤の使用量は組成物中に0~30重量%程度である。充填剤としては、シリカゲル、酸化チタン、アルミナ、導電性粉末等が挙げられる。この充填剤の使用量は組成物中に0~70重量%程度である。これらの添加剤の使用量は目的に応じ上記範囲内で適宜定められる。

【0030】本発明の接着剤組成物は、上記の各成分を常温~80℃で混合溶解又は分散して得ることができる。尚、本発明の接着剤組成物は上記の各成分の混合物(溶液又は分散液等)として、通常そのまま使用されるが、必要に応じ(例えば組成物の粘度調整や塗布後の平滑性確保のため)、有機溶剤に溶解又は分散して使用してもよい。使用できる有機溶剤としては、例えばトルエン、キシレン、メチルエチルケトン、イソプロパノール、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノジエチルエーテル等が挙げられる。有機溶剤を使用する場合、その使用量は目的に応じ適宜定められる。

【0031】本発明の組成物の硬化物は常法により紫外

線、可視光レーザー等の光線を照射することにより得ることができる。本発明の接着剤組成物の紫外線等の光線照射による硬化は、具体的には低圧または高圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノン灯等を用いて紫外線を照射して行う。特に、光源としては360nm~450nmにエネルギー強度が強いランプが好ましい。

【0032】本発明の接着剤組成物は、特に波長が280nm以上、380nm以下における全線透過率が0.01%~20%である不透明基材どうしの接着剤として有用である。一方が透明基材で他方が不透明基材である場合も適用可能であることはもちろんである。特に適当な基材としては光ディスク用の基板が挙げられる。本発明の紫外線硬化型接着剤は、不透明基材上に、ロールコーター、スピンコーター、スクリーン印刷法等の塗工装置を用いて乾燥塗布膜の厚みが1~50μmとなるように塗布し、他の基材をこの塗布面に密着させ、次いで紫外線を不透明基材の上から照射して硬化することにより基材どうしを接着させることができる。尚、これらの方法において、本組成物の硬化は紫外線の代わりに可視光レーザーによることもできる。また、本組成物を取り扱う環境としては、可視から近紫外線にかけての波長域、特に500nm以下の光線を遮光する事が好ましい。

【0033】上記不透明基材としては、例えばポリビニル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアクリル系樹脂、アモルファスポリオレフィン系樹脂等の樹脂に染料、顔料、充填剤等を添加あるいは分散した基材、または光ディスク基板等、これらの樹脂系に無機スパッタ膜、特に金属スパッタ膜を形成した基材、さらに、その無機スパッタ膜特に金属スパッタ膜上に放射線硬化型保護膜が形成された基材等が挙げられる。基材の形状に制限はなく、例えば板状のものでもフィルム状のものでもよい。

【0034】本発明の紫外線硬化型接着剤組成物の硬化物を接着層として有する物品としては、例えば情報記録媒体、特にDVD(デジタルビデオ(又はバーサタイル)ディスク)、MO(光磁気ディスク)、PD(相変化光ディスク)等の光ディスクに代表される高密度情報記録媒体があげられる。

【0035】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に具体的に説明する。尚、実施例中の部は、重量部である。

【0036】実施例1~5および比較例1~4

下記表1に示した各成分のうち、樹脂成分を60℃、1時間で攪拌溶解させる。その後、重合開始剤等を添加し、実施例1~5および比較例1~4の紫外線硬化型接着剤を調製した。

【0037】得られた各組成物を用いて不透明基材(アルミ蒸着ポリカーボネート板で、280nm以上、380nm以下における全線透過率が0.05%のもの)を塗布厚が約10μmになるよう接着し、高圧水銀灯(8

0w/cm)を有する硬化装置により硬化させた。その後、接着した基材を剥離し、その表面の状態を観察した。観察した結果を硬化性とし、表1に示した。

【0038】得られた各組成物を用いて2枚の透明基材(ポリカーボネート板)を塗布厚が約10 $\mu$ mになるように接着し、25℃におけるピール強度試験を行い、ピール値を測定し、結果を表1に示した。

【0039】尚、表中に示した各組成の略号は下記の通りである。

EPA-1:ビスフェノール型エポキシアクリレート、日本化薬(株)製

UX-6101:ポリエステル系ウレタンアクリレート、日本化薬(株)製

UX-4101:ポリエステル系ウレタンアクリレート、日本化薬(株)製

M-315:トリス[アクリロキシエチル]イソシアレート、東亜合成(株)製

MANDA:ヒドロピバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート、日本化薬(株)製

R-604:5-エチル-2-(2-ヒドロキシ-1,1-ジメチルエチル)-5-(ヒドロキシメチル)-1,3-ジオキサジエンアクリレート、日本化薬(株)製

HDDA:1,6-ヘキサジオールジアクリレート、日本化薬(株)製

R-561:フェニルオキシエチルアクリレート、日本化薬(株)製

FA-513A:トリシクロデカンアクリレート、日立化成(株)製

TC-101:テトラヒドロフルフリルアクリレート、日本化薬(株)製

【0040】BP-100:ベンゾフェノン、日本化薬(株)製 光重合開始剤(吸収波長:360nm、モル吸光係数:50以下)

DETX:2,4-ジエチルチオキサントン、日本化薬(株)製 光重合開始剤(吸収波長:360nm、モル吸光係数:3000以上)

Irg-184:1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、チバ・ガイギー(株)製 光重合開始剤(吸収波長:360nm、モル吸光係数:50以下)

Irg-369:2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)ブタノン-1、チバ・ガイギー(株)製 光重合開始剤(吸収波長:360nm、モル吸光係数:3000)

【0041】Irg-1800:Irg-184とビス(2,6-ジメチルキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルホスフィンオキサイドとの混合物、チバ・ガイギー(株)製 光重合開始剤(吸収波長:360nm、モル吸光係数:1800)

TPO:2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド、BASF製 光重合開始剤(吸収波長:380nm、モル吸光係数:580)

DMBI:p-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、日本化薬(株)製 光重合開始剤

【0042】

【表1】

表1

	実施例					比較例			
	1	2	3	4	5	1	2	3	4
EPA-1	20	—	—	20	—	20	20	20	40
UX-6101	—	—	40	—	—	—	—	—	10
UX-4101	—	30	—	20	35	—	—	10	—
M-315	—	—	—	20	—	—	—	25	—
MANDA	30	—	30	—	—	30	30	—	—
R-604	—	—	—	—	—	—	—	—	20
HDDA	—	35	—	—	20	—	—	—	—
R-561	50	—	—	—	45	50	50	—	—
FA-513A	—	—	30	—	—	—	—	—	30
TC-101	—	35	—	40	—	—	—	45	—
BP-100	—	—	—	—	—	—	5	—	—
DETX	5	—	5	—	—	—	—	—	—
Irg-184	—	—	—	—	—	7	—	7	7
Irg-369	—	—	—	—	5	—	—	—	—
Irg-1800	—	3	—	—	—	—	—	—	—
TPO	—	—	—	7	—	—	—	—	—
DMBI	3	—	3	—	—	—	3	—	—
硬化性	○	○	○	△	○	×	×	×	×

接着強度 1320 1000 800 900 700 180 2640 1420 8  
(Kgf/mm<sup>2</sup>)

【0043】上記表1中の硬化性の評価基準を次に示す。

- ・・・タックが認められない
- △・・・少しタックが認められる
- ×・・・全く硬化していない

【0044】表1から明らかなように、実施例1～5の組成物は、比較例1～4の接着剤に比し硬化性が良好である。特に実施例1～3及び5のデータから、光重合開始剤が吸収波長として、300～450nmの波長におけるモル吸光係数が1000以上の化合物を使用した場

合に硬化性も良好であった。従って、本発明の紫外線硬化型接着剤は不透明基材どうしの接着に好適な紫外線硬化型接着剤として有用である。

【0045】

【発明の効果】本発明の紫外線硬化型接着剤は、280～380nmの波長で若干の光線を透過させる、具体的には280～380nmの波長領域において全線透過率が0.01%～20%である、不透明基材どうしの接着において光硬化を可能にし、基材の接着性、保護、生産性の観点から極めて有用である。